

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-297130

(43)Date of publication of application : 10.11.1995

(51)Int.Cl.

H01L 21/205

H01L 21/285

H01L 21/31

H01L 21/318

H05H 1/46

(21)Application number : 06-081750

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 20.04.1994

(72)Inventor : AKAHORI TAKASHI

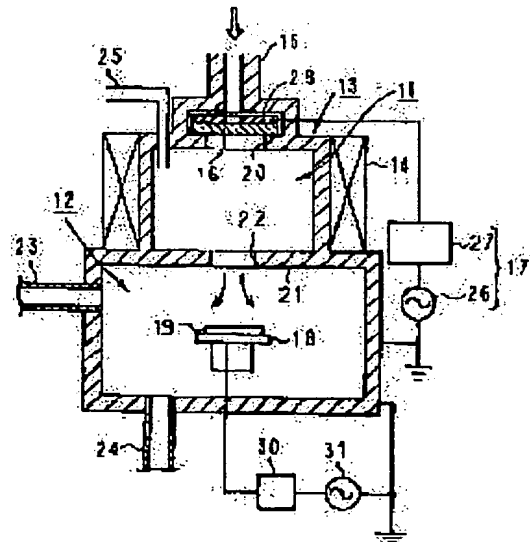
(54) DEPOSITION OF THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the chlorine content in a TiN thin film by irradiating the surface of the TiN thin film containing residual chlorine with a plasma of N₂ gas mixed or not mixed with an inert gas.

CONSTITUTION: A microwave is introduced from a microwave oscillator through a waveguide 15 into a plasma generation chamber 11. A DC current is fed through an excitation coil 14 to induce a magnetic field in the chamber 11 thus generating a plasma.

Consequently, a TiN thin film is deposited on the surface of a sample 19. The TiN thin film containing residual chlorine is then irradiated, on the surface thereof, with a plasma principally comprising N₂ gas mixed or not mixed with an inert gas. Subsequently, Cl₂ is evaporated thus reducing chlorine in the TiN thin film.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

19.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3413276

[Date of registration]

28.03.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

(10)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-297130

(43)公開日 平成7年(1995)11月10日

(51)Int.CI⁴ H01L 21/205 21/285 21/31 21/318 801 R B

H01L 21/31 C
審査請求 未請求 請求項の数 2 OL (全 5 頁) 請求頁に続く

(21)出願番号 特願平6-81750

(22)出願日 平成6年(1994)4月20日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 萩原 孝

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

住友金属工業株式会社内

(74)代理人 弁護士 井内 隆二

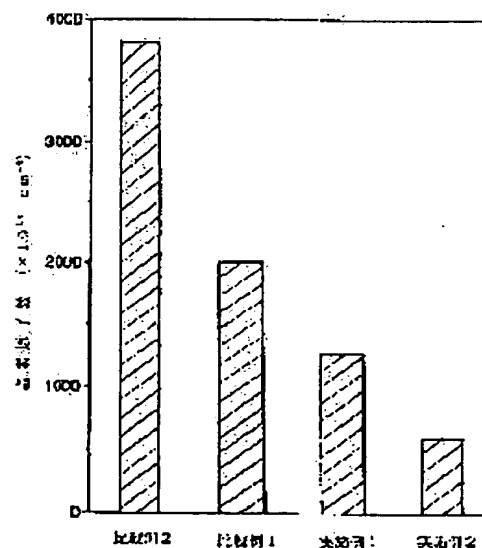
(54)【発明の名称】 薄膜の形成方法

(57)【要約】

【構成】 TiCl₄、H₂ 及びN₂ を含むガスを原料とし、電子サイクロトロン共振(ECR)励起により発生させたプラズマを利用したCVD法によりTiNの薄膜を形成する薄膜の形成方法において、TiN薄膜を形

成した後、TiN薄膜表面に、主にN₂ ガス、又はN₂ ガスと不活性ガスとからなるプラズマを照射する薄膜の形成方法。

【効果】 TiN薄膜中に含まれる塩素分を揮散し易い物質に変換することができ、TiN薄膜中の塩素分を大きく減少させることができる。その結果、TiN薄膜中に残留した塩素分が、上層部のAlなどの配線を腐食する虞れがなくなり、LSI素子の信頼性を向上させることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 TiCl₄、H₂ 及びN₂ を含むガスを原料とし、電子サイクロトロン共鳴（ECR）励起により発生させたプラズマを利用したCVD法によりTiNの薄膜を形成する薄膜の形成方法において、TiN薄膜を形成した後、前記TiN薄膜表面に、主にN₂ ガス、又はN₂ ガスと不活性ガスとからなるプラズマを照射することを特徴とする薄膜の形成方法。

【請求項2】 TiCl₄、H₂ 及びN₂ を含むガスを原料とし、電子サイクロトロン共鳴（ECR）励起により発生させたプラズマを利用したCVD法によりTiNの薄膜を形成する薄膜の形成方法において、TiN薄膜を形成した後、前記TiN薄膜表面に、主にN₂ ガスとH₂ ガス、又はN₂ ガスとH₂ ガスと不活性ガスとからなるプラズマを照射することを特徴とする薄膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は薄膜の形成方法に関し、より詳細には半導体装置におけるコンタクトホールの内表面にバリア層として形成されるTiN組成の薄膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 通常、LSIのコンタクト部は下地に基板表面の拡散層を有し、コンタクトホールを介してAlなどの配線と接続されている。しかし今日のLSIの微細化、高集積化に伴い、このコンタクトホールのアスペクト比が増大し、コンタクトホールの径に比べてその深さが深くなっているため、Alなどの金属を完全にコンタクトホールの中に埋め込むことが難しくなってきた。

【0003】 そこで、コンタクトホール中への金属の埋め込みを完全に行うため、コンタクトホール付近にAlなどの金属の膜を形成した後高温で熱処理を行い、前記金属をコンタクトホールに流し込む方法（リフロープロセス）が、半導体製造プロセスの工程数の削減の点からも有望視されている。

【0004】 しかし、LSIの微細化や高集積化につれて拡散層も浅くなっているため、この浅い拡散層の上に直接Al金属を流し込むと、Alスパイクが生じて接合を破壊する、あるいはコンタクトホール底部にSiが析出してコンタクト抵抗が増大するなどの問題が生じる。

【0005】 従来より前記したAlスパイクなどの問題を防止するため、Al金属と半導体基板との間にバリアメタルと呼ばれる金属やその化合物を使用した拡散防止用の薄膜（バリア層）を形成する方法が採用されている。TiN薄膜は、比抵抗が小さく、かつ化学的に安定であるという特性を有し、バリア層としての要求特性を満足することから、バリア層形成用の化合物として汎用されている。

【0006】 このTiN薄膜の形成方法としては、例えば反応性スパッタ法やプラズマCVD法などが挙げられるが、前記反応性スパッタ法により形成された薄膜は段差被覆性が悪く、コンタクトホールの底部には形成されにくいという問題がある。一方、プラズマCVD法、その中でも特に電子サイクロトロン共鳴（ECR: Electron Cyclotron Resonance）励起によりプラズマを発生させる方法を利用したCVD法（以下、ECRプラズマCVD法と記す）は、指向性に優れ、径の小さなコンタクトホールの内部にもほぼ均一な厚さの薄膜を形成することができるため、次世代のULSIのバリア層の形成方法として注目されている。

【0007】 そこで、このECRプラズマCVD法を用いてTiN薄膜を形成する方法について、以下に説明する。図1は、このECRプラズマCVD法に用いられる装置を模式的に示した断面図である。

【0008】 この装置は、プラズマ生成室11と反応室12とからなる装置本体13と、プラズマ生成室11の周囲に配設されて直流電源（図示せず）が接続された励磁コイル14と、マイクロ波発振器（図示せず）から発振されたマイクロ波をプラズマ生成室11に導入する導波管15などから構成されている。16は石英ガラス等で形成されたマイクロ波導入口、17はこのマイクロ波導入口16に高周波（RF）電源を印加する高周波発生源、18は試料19が設置される試料台をそれぞれ表している。

【0009】 プラズマ生成室11は略円筒形状に形成され、このプラズマ生成室11の上部壁の略中央部にはマイクロ波を導入するための第1の孔20が形成されており、プラズマ生成室11の下方には、このプラズマ生成室11よりも大口径の反応室12が一体的に形成されている。また、この反応室12とプラズマ生成室11とは、仕切板21によって仕切られており、この仕切板21の略中央部には第2の孔（プラズマ引出窓）22が形成されている。

【0010】 さらに、反応室12の側壁には第1の導入配管23が接続され、反応室12の底部には排気系（図示せず）に連通している排気配管24が接続されている。また、プラズマ生成室11の上壁部には第2の導入配管25が接続されている。

【0011】 高周波発生源17は高周波発振器26とマッチングボックス27とから構成され、マイクロ波導入口16と導波管15との間に挟まれた平板電極28を介してマイクロ波導入口16に高周波（RF）が印加されるようになっている。

【0012】 試料台18には試料19に高周波を印加するための高周波発振器31が、マッチングボックス30を介して接続されている。この高周波発振器31により試料19に所定の高周波を印加し、前述の薄膜の形成方法を実施することにより、試料19にかかるバイアス電

圧により、アスペクト比が高い場合でも良好な膜の形成することができる。

【0013】また、試料19を所定のヒータ等で加熱し、試料19の温度を所定値、例えば200～600℃に保つと、形成される薄膜の結晶化が促進され、薄膜の電気伝導性が良好なものとなる。

【0014】上記装置を用いてTiN薄膜を形成するには、まず排気系を操作して装置本体13内を減圧し、この後、TiCl₄を第1の導入配管23から反応室12内に供給する一方、Ar、H₂、N₂をプラズマ生成室11内に第2の導入配管25から供給する。この後、装置本体13内を所定の圧力に設定する。

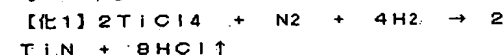
【0015】さらにマイクロ波発振器から導波管15を介してマイクロ波をプラズマ生成室11に導入すると共に、励磁コイル14に直流電流を流してプラズマ生成室11内に磁場を生じさせる。そしてプラズマ生成室11内で高エネルギー電子と原料ガスとを衝突させ、この原料ガスを分解してイオン化し、プラズマを生成させる。一方、高周波発生源17に通電してマイクロ波導入窓16に高周波を印加し、マイクロ波導入窓16に発生するバイアス電圧によるArイオンのスパッタ効果により、TiN薄膜がマイクロ波導入窓16に付着するのを防止する。

【0016】生成されたプラズマはプラズマ引出窓22を通過し、発散磁界により試料台19の方向に加速され、試料台18に設置された半導体基板などの試料19の表面にTiN薄膜を形成する。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】上記した装置におけるTiN薄膜形成の反応メカニズムとしては、下記の化1式の反応が考えられる。

【0018】



上記化1式の反応が完全に右側に進行し、生成したTiN薄膜中から塩酸が完全に除去されれば、TiN薄膜中に塩素分は残留しないはずである。

【0019】しかし、TiCl₄を完全に分解してTi + 4Clとするためには400kcal/mol以上の非常に高いエネルギーを必要とするため、必ずしもTiCl₄が完全に分解されずに形成されたTiN薄膜中に残留したり、又は前記TiN薄膜中のTiCl₄が分解し、発生したCl₂が前記TiN薄膜に吸着されるといった現象が生ずる。前記TiN薄膜中に残留した塩素分（前記HClなども含む）は、上層部のAlなどの配線と反応してAlなどの腐食を引き起こし、このために配線が断線したり、その電気抵抗が増大するという課題があった。このような配線の腐食は、当然ながらLSI素子の信頼性を著しく低下させることになる。

【0020】先に、本発明者らはこのような課題を解決

するため、上記したEORプラズマCVD法に用いられる装置によりTiN薄膜を形成した後、前記TiN薄膜にAr及びH₂からなるプラズマを照射することにより、TiN薄膜中の塩素濃度を低下させる提案を行った（特開平5-47707号）。

【0021】前記方法はTiN薄膜に吸着しているCl₂にH₂ガスを含むプラズマを照射することにより、Cl₂をHClに変換して揮散を容易にし、前記TiN薄膜中の塩素濃度を低下させるものである。この場合、H₂ガスに添加したArはプラズマの安定放電やイオンの衝撃効果に寄与し、これによりCl₂のHClへの変換を間接的に促進していると考えられる。

【0022】しかし、上記したAr及びH₂からなるプラズマをTiN薄膜に照射する方法では、TiN薄膜中に残留している塩素分を除去する効果あるものの、前記TiN薄膜中には依然として少しではあるが塩素分が残留し、完全にTiN薄膜中の塩素分を効果的に除去することはできなかった。

【0023】本発明はこのような課題に鑑みなされたものであり、TiCl₄、H₂及びN₂を含むガスを原料とし、EORプラズマCVD法によりTiN薄膜を形成する方法において、殆ど塩素分を含まず、上部に形成される配線などを腐食させる虞のないTiN薄膜を形成することができる薄膜の形成方法を提供することを目的としている。

【0024】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明に係る薄膜の形成方法は、TiCl₄、H₂及びN₂を含むガスを原料とし、EORプラズマCVD法によりTiNの薄膜を形成する薄膜の形成方法において、TiN薄膜を形成した後、前記TiN薄膜表面に、主にN₂ガス、又はN₂ガスと不活性ガスとからなるプラズマを照射することを特徴としている（1）。

【0025】また、本発明に係る薄膜の形成方法は、TiCl₄、H₂及びN₂を含むガスを原料とし、EORプラズマCVD法によりTiNの薄膜を形成する薄膜の形成方法において、TiN薄膜を形成した後、前記TiN薄膜表面に、主にN₂ガスとH₂ガス、又はN₂ガスとH₂ガスと不活性ガスとからなるプラズマを照射することを特徴としている（2）。

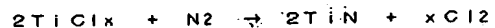
【0026】

【作用】前記したようにTiN薄膜中には、TiCl₄又はその部分分解物であるTiCl_xなど、比較的高沸点の成分が含まれていると考えられる。

【0027】上記した薄膜の形成方法（1）においては、EORプラズマCVD法によりTiN薄膜を形成した後、このような塩素分が残留しているTiN薄膜の表面に、主にN₂ガス、又はN₂ガスと不活性ガスとからなるプラズマを照射する。このプラズマ照射により、下記の化2式の反応が進行すると考えられる。

【0028】

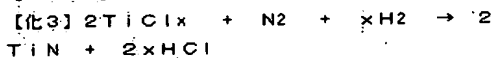
【化2】



従って、前記TiN薄膜中に含有されるTiCl_xはTiNとCl₂とに変換され、TiCl_xに比べてより低沸点のCl₂が揮散することにより、前記TiN薄膜中の塩素分を低減することができると推定される。

【0029】また、上記した薄膜の形成方法(2)においては、ECRプラズマCVD法によりTiN薄膜を形成した後、このような塩素分が残留しているTiN薄膜の表面に、主にN₂ガスとH₂ガス、又はN₂ガスとH₂ガスと不活性ガスとからなるプラズマを照射する。このプラズマ照射により、上記した化2式の反応と共に、下記の化3式の反応が進行すると考えられる。

【0030】



この反応によりTiN薄膜中に残留したTiCl_xはTiNとHClとに変換される。また、上記化2式の反応により生成したCl₂もH₂によりHClに変換される。このような反応で生成したHClの沸点は-84.9℃であり、Cl₂の沸点の-34.1℃と比較してその沸点がより低く、より揮散し易いため、さらに効果的にTiN薄膜中の塩素分の量を低減することができると推定される。

【0031】

【実施例及び比較例】以下、本発明に係る薄膜の形成方法の実施例を図面に基いて説明する。なお実施例に係るECRプラズマCVD法に用いられる装置は「従来の技術」で説明したものと同様であるので、ここではその詳しい説明は省略することとする。

【0032】次に、上記装置を用いた実施例に係る薄膜(TiN薄膜)の形成方法(実施例1)について説明する。まず試料19としてシリコン基板を使用して試料台18に載置し、試料19の温度を500℃に設定して、以下の方法により前記シリコン基板表面にTiN薄膜を形成した。

【0033】最初に、排気系を操作して装置本体13内を減圧し、この後、TiCl₄を第1の導入配管23から10sccmの流量で反応室12内に供給した。一方、第2の導入配管25から、Arを75sccm、H₂を26sccm、N₂を8sccmの流量に設定してそれぞれプラズマ生成室11内に供給し、この後装置本体13内を3.0mTorrの圧力に設定した。

【0034】次に、マイクロ波発振器から導波管15を介して2.45GHzのマイクロ波を2.8kWのパワーでプラズマ生成室11に導入すると共に、励磁コイル14に直流電流を流してプラズマ生成室11内に磁場を生じさせてプラズマを生成し、試料19の表面にTiN薄膜を形成した。

【0035】また、高周波発生源17に通電してマイクロ波導入窓16に13.56MHzの高周波を150Wのパワーで印加し、TiN薄膜がマイクロ波導入窓16に付着するのを防止した。

【0036】このTiN薄膜の形成後、装置本体13内のガスを完全に排気し、新たにArを75sccm、N₂を26sccmの流量で流し、装置本体13内の圧力を3.0mTorrに設定し、その他は上記TiN薄膜の形成方法と同様の条件でプラズマを3.0秒間照射し、前記TiN薄膜に塩素の除去処理を施した。

【0037】次に、実施例2として、上記実施例1の場合と同様の条件でTiN薄膜を形成した後、Arを75sccm、H₂を26sccm、N₂を10sccmの流量で流した他は上記実施例1の場合と同様にTiN薄膜にプラズマを照射し、前記TiN薄膜に塩素の除去処理を施した。

【0038】また、比較例1として、上記実施例1の場合と同様の条件でTiN薄膜を形成した後、Arを75sccm、H₂を26sccmの流量で流した他は上記実施例1の場合と同様にTiN薄膜にプラズマを照射し、前記TiN薄膜に塩素の除去処理を施した。

【0039】また、TiN薄膜の形成後に何の処理も行わなかった場合を比較例2とした。上記した種々の方法により得られた実施例1～2及び比較例1～2に係るTiN薄膜の膜表面の塩素濃度の分析を蛍光X線を用いて行った。

【0040】図2は、その結果を示したグラフであり、縦軸にはTiN薄膜表面の単位面積当たりの塩素原子の数を示している。

【0041】図2より明らかなように、TiN薄膜の形成後に何ら処理を施していないTiN薄膜(比較例2)や、ArとH₂の混合ガスからなるプラズマを照射したTiN薄膜(比較例1)に比べ、N₂とArとの混合ガスからなるプラズマを照射したTiN薄膜(実施例1)では、その塩素量が減少している。実施例1に係るTiN薄膜の塩素量はプラズマ処理を行っていないもの(比較例2)と比較すると約1/3に減少している。

【0042】さらに、N₂とArとH₂との混合ガスからなるプラズマを照射したTiN薄膜(実施例2)では、塩素量がさらに実施例1に係るTiN薄膜の場合の約1/2となっている。

【0043】この結果から明らかなように、実施例に係る薄膜の形成方法では、ECRプラズマCVD法によりTiN薄膜を形成した後、前記TiN薄膜表面に、N₂ガスと不活性ガスとからなるプラズマ、又は前記ガスにさらにH₂ガスが添加されたガスからなるプラズマを照射するので、TiN薄膜中に含まれる塩素分を揮散し易い物質に変換することができ、実施例に係るプラズマ処理を施したTiN薄膜ではプラズマ処理を施さないものと比較して、約1/3～1/6程度にまで塩素量を減少

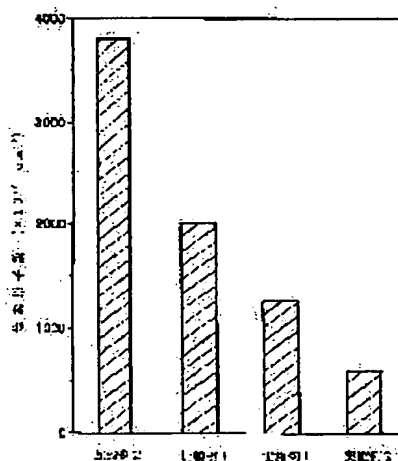
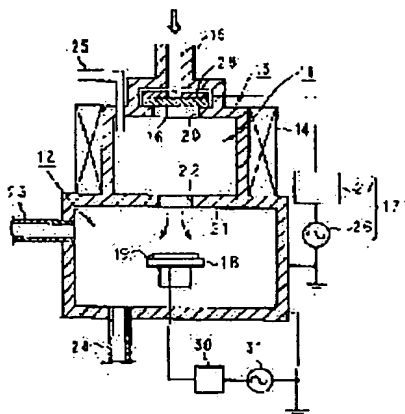
[0044]

【0045】また、本発明に係る薄膜の形成方法は、T

【図面の簡単な説明】

【図2】実施例1～2及び比較例1～2の場合に形成されたTIN薄膜の単位面積当たりの塩素原子の数を示したグラフである。

【圖2】



(51) Int. Cl. 6

H O S H 1/46

識別記号

厅内整理番号

A 9014-2G

Fi

技術表示箇所